

DEKONTAMINACE ZEMIN EXTRAKCÍ ROZTOKY ALKOHOLŮ

TEREZA NOVÁKOVÁ^a, MAREK ŠVÁB^{a,b}
a MARTINA MÜLLEROVÁ^a

^a Ústav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Dekonta, a.s., 273 42 Dřetovice 109

novakovt@vscht.cz

Došlo 2.8.07, přijato 12.9.08.

Klíčová slova: dekontaminace, ethanol, propan-2-ol, PCB, NEL

Úvod

Zdroje znečištění

Tuhé materiály kontaminované perzistentními organickými polutanty (POP), mezi které patří zeminy, sedimenty a kaly, znečištěné např. PCB, nebo látkami ropného či dehtového původu, představují závažný ekologický problém. PCB byly v minulosti používány jako přenašeče tepla v průmyslových zařízeních vyžadujících ohřev na vysoké teploty (např. obalovny živých směsí), dále pak jako chladicí oleje v transformátorech napětí, kondenzátorech a jiných elektrických zařízeních, kde se uplatňovaly jejich výborné izolační vlastnosti a stabilita. V 70. letech bylo zjištěno, že se PCB v prostředí nerozkládají, ale hromadí se v potravních řetězcích a mohou tak ohrožovat životní prostředí i lidské zdraví. Proto se od jejich výroby postupně upustilo¹. Expozice PCB ovlivňuje mozek, oči, srdce, imunitní systém, játra, ledviny, reprodukční systém a štítnou žlázu². Nezanedbatelným problémem současnosti z hlediska kontaminací jsou i tzv. ropné laguny, tedy místa, kde jsou deponovány ropné kaly, vznikající nejčastěji v provozech zabývajících se zpracováním ropy (rafinerie, petrochemické výroby atd.). Lagunové podloží je v přímém kontaktu s ropnými látkami a dochází tak k jeho kontaminaci. Při sanaci tedy nestačí odstranit jen obsah laguny, ale je třeba zabývat se též dekontaminací lagunového podloží³.

Metody využitelné k likvidaci ekologických zátěží

Vzhledem ke stabilitě a biologické nerozložitelnosti POP dochází k výraznému zúžení spektra možných technologií pro jejich odstranění z kontaminovaných médií. Kromě skládkování, které není z dlouhodobého hlediska přímo dekontaminační technologií, zůstává v podstatě pouze

využití termických (desorpce/spalování) nebo extrakčních procesů, které se obvykle nazývají promývání (kontinuální proces ve vrstvě), nebo praní (vsádkové provedení)⁴. V případě extrakčních procesů je klíčovou otázkou nalezení vhodného extrakčního činidla, kterým může být např. organické rozpouštědlo, roztok tenzidu, nebo zkapalněné plyny. Proces extrakce rozpouštědly spočívá ve vsádkovém praní kontaminovaného materiálu v uzavřených kontejnerech. Po přechodu kontaminantu do extrakčního činidla je rozpouštědlo odčerpáno a vedeno do regeneračního procesu, kde se znečišťující látky zkoncentrují do malého objemu a převážná část rozpouštědla je recyklována⁵. Dalším vhodným extrakčním činidlem může být roztok tenzidu, jehož výraznou předností je fakt, že se jedná o vodný roztok. Nevýhodou je často omezená dosažitelná účinnost dekontaminace, nicméně pro méně koncentrované kontaminace mohou být tenzidy optimální volbou. Přítomnost tenzidu v roztoku má vliv na jeho fyzikální vlastnosti, zejména snižuje povrchové, v přítomnosti nepolární fáze i mezifázové, napětí. Tenzidy tvoří ve vodném prostředí tzv. micely, jejichž jádro je nepolární oblast, ve které mohou být obsaženy nepolární molekuly, jež jsou jinak ve vodě v podstatě nerozpustné, např. některé POP⁶. Extrakce zkapalněnými plyny využívá jedinečných fyzikálních vlastností, jako je nízká viskozita, hustota a povrchové napětí kapalných plynů. Díky těmto vlastnostem je rychlost extrakce podstatně vyšší než u běžných kapalných rozpouštědel. Typickou látkou výhodně použitelnou pro tento účel je propan⁷.

Alkoholy jako extrakční činidla

Nižší alkoholy mají vlastnosti na pomezí mezi vodou (polárním rozpouštědlem) a organickými nepolárními rozpouštědly. Takové vlastnosti mohou být výhodné jak z hlediska vysoké extrakční účinnosti vzhledem k organickým kontaminantům, tak z hlediska možnosti jednoduchého odstranění činidla z promytého (nebo propaného) materiálu vodou a z hlediska případného biodegradačního dočištění. Další výhodou je poměrně nízká toxicita. V odborné literatuře jsou nejčastěji uváděny ethanol a propan-2-ol. Oba alkoholy mají hodnotu logaritmu distribučního koeficientu oktanol–voda ($\log P_{ow}$) blízkou nule (ethanol: $\log P_{ow} = -0,30$ (cit.⁸), propan-2-ol: $\log P_{ow} = 0,05$ (cit.⁹)), což znamená, že se podobně rozpouštějí jak ve vodě, tak v nepolárních rozpouštědlech. Jen velmi málo tak jednoduchých a běžných sloučenin vykazuje podobné vlastnosti.

Alkoholy mají schopnost snižovat Henryho konstantu některých s vodou nemísitelných látek a zvyšovat tak jejich rozpustnost ve vodě. Byla provedena řada experimentů zkoumajících rozpustnost tetrachlorethylenu (PCE) ve vodných roztocích o koncentracích ethanolu, propan-2-olu, nebo *tert*-butylalkoholu 10, 15, 18, 20, 23, 25, 30 a 35 %. Bylo zjištěno, že *tert*-butylalkohol snížil Henryho konstantu PCE nejvíce a ethanol nejméně. 28% *tert*-butylalkohol by zvýšil rozpustnost PCE až na 4000 mg l⁻¹,

zatímco roztok ethanolu by pro dosažení stejné účinnosti musel obsahovat 42 % ethanolu. Účinnosti jednotlivých alkoholů se začaly lišit při koncentraci kolem 18 obj.% (cit.¹⁰).

Možnosti odstranění polyaromatických uhlovodíků (PAH)

Laboratorními experimenty byla rovněž prověřována možnost odstraňování polyaromatických uhlovodíků (PAH) ze zemin. Jako extrakční činidla byly použity ethanol, propan-2-ol, aceton, pentan-1-ol, voda a jejich směsi. Píščitohlinitá silně kontaminovaná zemina (400 až 5000 mg kg⁻¹ PAH) používaná k experimentům pocházela z areálu bývalé rafinérie v Bedfordu (USA). Pro daný materiál byla neúčinnější extrakční směs obsahující 5 % pentan-1-olu, 10 % vody a 85 % ethanolu. Třístupňovou vsádkovou extrakcí bylo z kontaminované zeminy odstraněno 96,3 % PAH z celkového množství PAH získaného ze zeminy Soxhletovou extrakcí¹¹. Dále byly provedeny experimenty, při nichž byl ze zeminy odstraňován pentachlorfenol (PCP) extrakční směsí ethanolu a vody v různých poměrech. Celkově nejlepší výsledky byly dosaženy při použití roztoku s obsahem 50 % ethanolu. Účinnost 50 % ethanolu byla pro umělé i reálné vzorky srovnatelná s účinností Soxhletovy extrakce a ultrazvukové lázně. Extrakční roztok odstranil ze zemin kromě PCP i značný podíl uhlovodíků dehtového původu¹².

Regenerace extrakčního činidla

Důležitým krokem při praní/promývání zemin je, zejména z ekonomických důvodů, regenerace extrakčního činidla. Pro alkoholy obecně se nabízí především možnost destilace, rektifikace¹³, nebo membránové separace¹⁴.

Na základě literárních informací lze usoudit, že extrakce roztoky alkoholů může nalézt využití zejména při dekontaminaci velmi silně znečištěných materiálů, kde využití tenzidů většinou není dostatečně účinné a zbývají pouze velmi nákladné termické metody. Cílem této studie je proto ověřit účinnost vybraných alkoholů (ethanolu a propan-2-olu) při odstraňování PCB a látek dehtového a ropného původu z velmi silně kontaminovaných zemin a odhadnout základní technicko-ekonomické parametry technologie, které budou moci být podkladem pro případné další podrobnější studie.

Experimentální část

Použité materiály

Pro účely experimentů byly používány 2 vzorky zemin. V prvním případě se jednalo o zeminu kontaminovanou PCB pocházející z lokality bývalé obalovny živičných směsí v Milevsku, v druhém případě pak o zeminu kontaminovanou dehtovými a ropnými látkami odebranou

ze dna ropné laguny ze skládky tekutých odpadů Růžodol.

Oba vzorky byly upraveny sušením po dobu 1 týdne v digestoři, jemným rozmělněním větších hrudek materiálu a poté sítováním přes síto s velikostí ok 1 mm, přičemž pro experimenty byla použita homogenizovaná podsítná frakce. V zeminách byl níže uvedeným postupem stanoven obsah PCB, resp. nepolárních extrahovatelných látek (NEL), který byl považován za vstupní kontaminaci pro laboratorní experimenty (analyzovány byly vždy 4 vzorky odebrané z připravené homogenizované zeminy). U vzorků byl také stanoven obsah sušiny při teplotě 105 °C (4 h sušení).

Použité analytické metody

Před provedením vlastních experimentů bylo nutné ověřit správnost některých kroků v postupech analýz, jelikož prováděné analytické úlohy byly poněkud netypické (zejména pokud se jednalo o stanovení PCB a NEL v alkoholových extraktech zemin).

Ověření některých kroků úpravy vzorků

Při extrakci zeminy alkoholem přejde do extraktu spolu se sledovaným kontaminantem i řada polárních látek. Z odparku extraktu rozpuštěného v hexanu (v případě PCB), resp. v tetrachlormethanu (CCl₄) (v případě NEL) je třeba polární látky odstranit promytím přes vrstvu Florisilu. V případě PCB bylo zjišťováno, zda se během čištění extraktů přes vrstvu Florisilu PCB zachycují a zda je tedy nutné Florisil po prolití extraktu promývat čistým hexanem.

V případě kontaminace NEL byl proveden experiment, při kterém byl vzorek zeminy z Růžodolu extrahován propan-2-olem, jehož část byla odfiltrována a ponechána za laboratorní teploty k odpaření. K odparku byl přidán CCl₄, extrakt byl na Florisilu rozdělen na polární a nepolární část (nejprve byl nadávkován extrakt a následně vrstva promyta čistým CCl₄, tak byl získán nepolární podíl, polární podíl byl potom eluován směsí aceton/ethanol a po odpaření těchto rozpouštědel rovněž rozpuštěn v CCl₄), obě části byly poté analyzovány a výsledek byl porovnán s celkovým stanoveným obsahem látek obsažených v extraktu CCl₄ bez čištění. Účelem experimentu bylo zjistit, zda lze extrakt na Florisilu kvantitativně rozdělit na nepolární a polární podíl.

Při analýzách obsahu kontaminantů v alkoholových extraktech bylo vždy nejprve nutné alkohol odpařit, jelikož přímá extrakce hexanem, resp. CCl₄ (jako v případě vodných vzorků) je nemožná z důvodu mísitelnosti hexanu a CCl₄ a používaných alkoholů. Odpařování vždy probíhalo za laboratorní teploty a bylo podpořeno vhnáním slabého proudu vzduchu do Erlenmayerovy baňky s extraktem. Byly provedeny experimenty ověřující, zda během odpařování alkoholu nedochází i k významnějšímu odpařování kontaminantu.

Analytické postupy pro stanovení kontaminantů v kapalných a tuhých vzorcích

Dále jsou v textu uvedeny analytické postupy, které byly používány ke stanovení obsahu kontaminantů buď v alkoholových extraktech, nebo v zemině. Stanovení obsahu PCB v zemině probíhalo následovně: Do patronky Soxhletova mikroextraktoru bylo naváženo ~ 1,5 g vzorku. Na vzorek bylo nanášeno cca 10 ml čistého hexanu. Extrakce probíhala při teplotě 80 °C po dobu 4 h. Po ukončení extrakce byl zbytek hexanu v patronce vytlačen do zkumavky a objem ve zkumavce byl doplněn přesně na 10 ml. 1 ml extraktu byl odpipetován na vrstvu Florisilu (aktivovaného 0,5 h při 550 °C) a dále byl Florisil promýván po malých (cca 1 ml) dávkách asi 9 ml čistého hexanu. Hexan prošlý Florisilem byl jímán do ampulky a jeho přesné množství bylo zjištěno vážením. Analýza PCB probíhala na plynovém chromatografu GC/ECD HP 5890. Jako standard byla použita směs šesti indikačních kongenerů PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180) o koncentraci každého kongeneru 0,05 mg l⁻¹.

Pro stanovení NEL v zemině byl používán následující postup. Do Erlenmayerovy baňky bylo odebráno ~ 5 g zeminy a přidáno 20 ml čistého hexanu. Vzorek byl extrahován po dobu 2 h na třepačce a na 5 min byl vložen do ultrazvukové lázně. Poté bylo provedeno čištění na Florisilu stejným způsobem jako v případě PCB, pouze jako rozpouštědlo byl použit CCl₄. Obsah NEL v extraktu byl určen IČ spektrometrií na přístroji Nicolet Impact 400.

Pro stanovení obsahu PCB a NEL v alkoholových extraktech zemin byl používán následující postup. Skleněnou stříkačkou bylo odebráno přibližně 8 ml extraktu a přefiltrováno přes teflonový (nebo v případě extraktů s obsahem vody vyšším než 50 obj.% přes CME) membránový nástavcový filtr do Erlenmayerovy baňky. Do baňky byl pomocí malého čerpadla vřán vzduch, aby bylo urychleno odpařování alkoholu. Po odpaření veškerého alkoholu bylo k odparku přidáno 10 ml hexanu, resp. CCl₄. Vzniklý roztok byl umístěn na 2 h na třepačku a na 5 min do ultrazvukové lázně. Dále bylo s extraktem nakládáno stejně jako v případě stanovování obsahu PCB, resp. NEL v zemině.

Vsádkové vyluhovací experimenty

Pro prvotní ověření účinnosti propan-2-olu a ethanolu při vyluhování organických kontaminantů ze znečištěných zemin byl proveden experiment, při kterém bylo do Erlenmayerovy baňky naváženo vždy 5–10 g zeminy. Ke vzorku bylo přidáno 25, 50, nebo 75 ml propan-2-olu, resp. ethanolu. Vyluhování probíhalo na třepačce po dobu 24 h. Následovala analýza obsahu kontaminantu v extraktu a výpočet účinnosti extrakce.

Dále byl ověřován vliv obsahu vody v alkoholech na účinnost extrakce. Byly připraveny roztoky alkoholu o objemové koncentraci vody 5 %, 15 %, 30 %, 50 % a 70 %. Do Erlenmayerovy baňky bylo naváženo cca 5–10 g zeminy a přidáno 50 ml jednoho z připravených roztoků

alkoholů. Vyluhování se provádělo na třepačce po dobu 24 h a následovala analýza obsahu kontaminantu v extraktu.

Při sledování kinetiky procesu bylo do Erlenmayerovy baňky naváženo přibližně 5–10 g vzorku a přidáno 75 ml propan-2-olu. Baňka se suspenzí byla umístěna na třepačku a v časových intervalech přibližně 10, 20, 30 a 60 min bylo odebíráno stříkačkou cca 0,5 ml extraktu, ve kterém byl stanoven obsah kontaminantu.

Promývání vrstvy zeminy

Experimenty byla sledována prakticky dosažitelná účinnost odstranění kontaminantu během kontinuálního promývání vrstvy zeminy. Pro provedení experimentů byl zvolen propan-2-ol. Před zahájením promývání byla stanovena sypaná hustota a celková porozita zeminy. Promývání zeminy bylo prováděno ve skleněné kolonce o vnitřním průměru 2,5 cm, opatřené fritou. Objemy propan-2-olu, kterými byla zemina promývána, odpovídaly 1, 3 a 5 objemům pórů. Výška vrstvy zeminy byla zvolena 3 cm. Na dno kolonky byla nasypána asi 0,5 cm vrstva mineralizovaného a promytého písku. Do kádinky bylo naváženo tolik zeminy, aby v kolonce tvořila 3 cm vrstvu. Při plnění kolonky byla zemina vždy vnášena pod vrstvu propan-2-olu. Tímto postupem plnění byl minimalizován vznik trhlin a bublin ve vrstvě a zároveň bylo potlačeno rozplavení zeminy dle zrnitostních frakcí. Hladina propan-2-olu se ustálila těsně nad hladinou zeminy a množství propan-2-olu v kolonce tedy přibližně odpovídalo jednomu objemu pórů. Následovalo 30minutové ustavování rovnováhy (30 min se ukázalo jako doba dostatečná k ustavení rovnováhy). Poté byl otevřen teflonový ventil a propan-2-ol začal kolonkou protékat. Postupně byly přidávány další objemy pórů propan-2-olu. Po zasáknutí veškerého propan-2-olu do zeminy byl do kolonky vnesen 1 objem pórů destilované vody. Ventil byl uzavřen právě tehdy, když se veškerá voda zasákla do zeminy. V Erlenmayerově baňce pod kolonkou by tak měl být použitý propan-2-ol o objemu odpovídajícímu počtu použitých objemů pórů. Přesné množství propan-2-olu bylo zjištěno zvážením vyluhu. Alkoholový výluh byl dále zpracován dle výše uvedeného postupu. Promytá zemina byla převedena na Petriho misku, homogenizována a poté sušena na vzduchu po dobu 6 dní. Následně byla rozmělněna a dokonale promíchána. Obsah kontaminantu byl stanoven stejným způsobem jako v původní zemině.

Výsledky a diskuse

Použitá materiály

Podíl sušiny v zemině z lokality Milevsko činil 99,28 %. Pro účely experimentů byla zemina považována za 100% suchou. Byla provedena 4 stanovení a koncentrace PCB v zemině byla stanovena 395 ± 18 mg kg⁻¹. Podíl sušiny v zemině z lokality Růžodol činil 96,23 %. Byla

provedena 4 stanovení a koncentrace NEL byla stanovena $57,5 \pm 2,1 \text{ g kg}^{-1}$ sušiny.

Ověření analytických metod

Z experimentů vyplynulo, že při čištění hexanových extraktů s obsahem PCB přes vrstvu Florisilu je nutné vrstvu promývat čistým hexanem, neboť PCB se v ní v malé míře sorbuje. Zároveň bylo zjištěno, že promývání hexanem o desetinásobném objemu naneseného extraktu s PCB je dostačující, neboť po takovémto čištění je množství PCB v čištěném extraktu velmi blízké množství dávkovanému do vrstvy.

Experimentem ověřujícím rozdělení tetrachlormethanového výluhu na polární a nepolární část bylo zjištěno, že výsledek získaný součtem koncentrací polárních a nepolárních látek je blízký výsledku získanému změřením všech organických látek v nečištěném výluhu. Rozdíl mezi nimi činí necelých 10 %. U velmi silně kontaminovaných materiálů, jako je použitá zemina z Růžodolu, lze tento výsledek považovat za velmi uspokojivý. Experiment prokázal, že tetrachlormethanový extrakt lze na Florisilu kvantitativně zbavit polárních látek a vyhodnocovat parametr NEL.

Experimenty, které ověřovaly, zda během odpařování alkoholu nedochází také k odpařování kontaminantu, bylo zjištěno, že při odpařování alkoholu z extraktu s obsahem PCB došlo ke snížení koncentrace PCB oproti očekávané koncentraci o 12 % a u extraktu s obsahem NEL o 24 %. U takto komplikovaného analytického postupu nelze z výsledku jednoznačně usuzovat na případné mírné odpařování PCB a NEL ze vzorku, protože rozdíl mohl být důsledkem celé řady dílčích operací (extrakce odparku, ředění, vlastní analýza). Teoreticky lze předpokládat, že za daných podmínek by k odpařování kontaminantů docházet nemělo. Rozdíl navíc nevybočuje z běžných rozptylů výsledků obdobných typů analýz, a proto lze považovat navržený analytický postup za vhodný pro účely této práce, jejímž cílem je pouze základní posouzení účinnosti extrakce alkoholy při dekontaminaci velmi silně kontaminovaných zemín. Důležitým faktem zůstává, že tento typ analýz je používán pro stanovení kontaminantu pouze v alkoholových extraktech, a proto pokud by negativní chyba způsobená odpařováním existovala, zjištěná účinnost vyloužení kontaminantů do alkoholů by byla nižší než účinnost skutečná, což zjištěné výsledky nedegraduje.

Vsádkové experimenty

Vsádkovými experimenty bylo zjištěno, že účinnost vyluhování nezávisí na extrakčním poměru l/s (objem extrakčního činidla ku hmotnosti vzorku). Při použití propan-2-olu k vyluhování PCB ze zeminy přešlo ze zeminy do propan-2-olu 69 % PCB, při použití ethanolu to bylo 79 %. Pro vyluhování PCB byl tedy účinnější ethanol. Při vyluhování NEL přešlo ze zeminy do propan-2-olu 82 % NEL a do ethanolu 67 %. V tomto případě byl tedy účinnější propan-2-ol, avšak pokud uvažujeme všechny možné vlivy

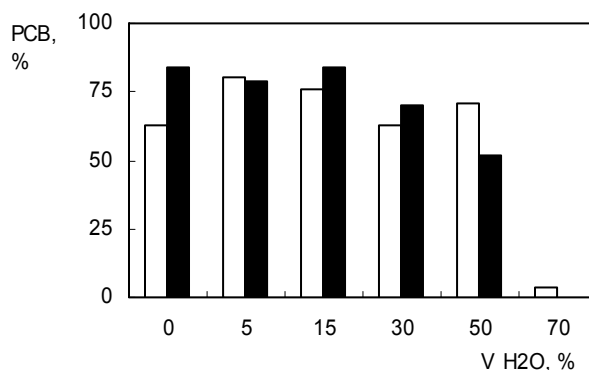
na tento výsledek (nehomogenita vzorku, složitost analýz atd.), nejsou rozdíly v zjištěných účinnostech obou alkoholů příliš významné.

Vliv vody na účinnost extrakce má zásadní význam především z toho důvodu, že v praxi se často vyskytují kontaminované zeminy s nezanedbatelnou vlhkostí. Při jejich vsádkovém vyluhování by pak docházelo k ředění extrakčního činidla a tím pravděpodobně i ke snížení účinnosti extrakce. Pokud by se ukázalo, že do určité koncentrace voda nesnižuje účinnost extrakce, mohlo by to mít pozitivní vliv na ekonomickou stránku dekontaminace, jelikož by bylo možné používat alkohol ředěný vodou. Rovněž by bylo prokázáno, že vlhkost zeminy nesnižuje účinnost procesu. Z těchto důvodů bylo vhodné vyzkoušet, jaký vliv má množství vody v extrakčním činidle na účinnost extrakce.

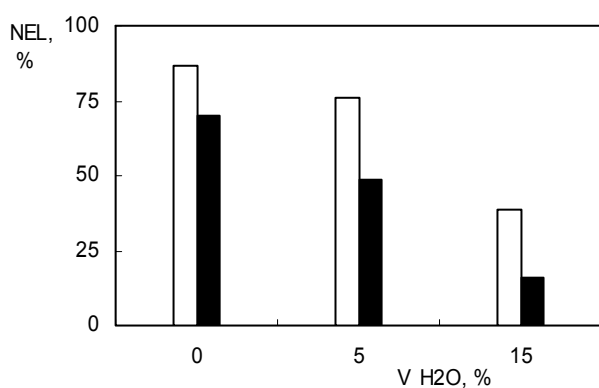
Experimenty bylo zjištěno, že vliv vody obsažené v extrakčním činidle na účinnost extrakce byl pro PCB a NEL jednoznačně odlišný.

Z obr. 1 je patrné, že při vyluhování PCB propan-2-olem voda v alkoholu až do 50 obj.% výrazně nesnižovala účinnost. Evidentní je prudký sestup účinnosti roztoku alkoholu s obsahem 70 obj.% vody. Pro ethanol klesá účinnost již při 50 obj.% vody, pro 70 obj.% vody se účinnost extrakce blíží nule. Snížující se účinnost závisí na zvyšující se polaritě extrakčního činidla. Příčina poklesu účinnosti pravděpodobně souvisí i s konkrétním způsobem a silou navázání PCB v zemině, s typem zeminy a se stářím kontaminace. Souhrnně lze usoudit, že 40 až 50 obj.% vody v alkoholu by nemělo výrazně snižovat účinnost extrakce PCB ze zeminy.

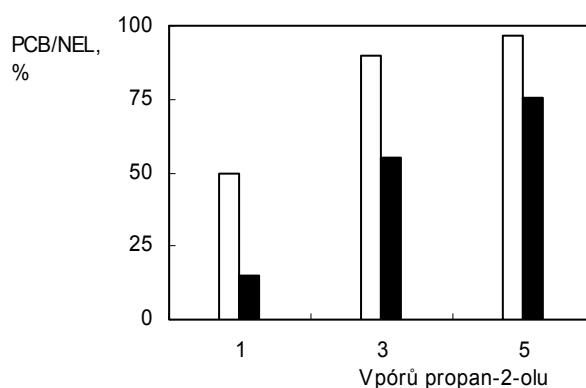
Jak je patrné z obr. 2, účinnost propan-2-olu při vyluhování NEL významně klesla již při 15 obj.% vody v extrakčním činidle a účinnost ethanolu se výrazně snížila dokonce již při obsahu 5 obj.% vody. Vzhledem k těmto výsledkům nebyly již prováděny vyluhovací experimenty s vyšším podílem vody v alkoholu, neboť u nich lze před-



Obr. 1. Účinnost vyluhování PCB v závislosti na obsahu vody v alkoholu, osa x: objemové % vody v alkoholu, osa y: % PCB přešlé do alkoholu, □propan-2-ol, ■ethanol



Obr. 2. Účinnost vyluhování NEL v závislosti na obsahu vody v alkoholu; □propan-2-ol, ■ethanol



Obr. 3. Účinnost propan-2-olu při promývání zeminy, osa x: počet objemů pórů propan-2-olu použitých na promývání, osa y: odstraněná část kontaminantu, %; □PCB, ■NEL

pokládat velice nízké účinnosti. Při vyluhování ropných a dehtových vysokovroucích látek ze zemin tedy vlivem přidavku vody do extrakčního činidla dochází k mnohem výraznějšímu snížení účinnosti než při vyluhování PCB alkoholy se stejným podílem vody. Tento rozdíl zřejmě rovněž souvisí s typem kontaminace, resp. i se způsobem provedení analýzy (vyhodnocuje se parametr NEL, což jsou nepolární extrahovatelné látky). Sledované vysokovroucí látky ropného a dehtového původu mají méně polární charakter než PCB, a tudíž nejsou schopné přejít do alkoholu s vyšším obsahem vody (tzn. do polárnějšího rozpouštědla).

Jedním z důležitých parametrů vyluhování kontaminantu ze zemin je doba ustavení rovnováhy mezi fázemi. Z výsledků kinetických experimentů s propan-2-olem vyplynulo, že k dosažení rovnováhy mezi fázemi dochází již asi po 30 min kontaktu. V případě ethanolu lze očekávat obdobný výsledek, jelikož oba alkoholy mají velmi podobné vlastnosti.

Promývání vrstvy zeminy

Cílem experimentů bylo ověřit účinnost promývání vrstvy zeminy různými objemy pórů rozpouštědla. Ačkoliv byly experimenty provedeny jen s propan-2-olem, lze očekávat, že výsledky tohoto typu budou pro oba alkoholy srovnatelné, jelikož souvisí především s povahou a formou vlastní kontaminace.

U obou zemin byla zjištěna sypná hustota a pórovitost

a byl vypočítán průtok, při kterém je doba zdržení roztoku v koloně 30 min. Data shrnuje tabulka I.

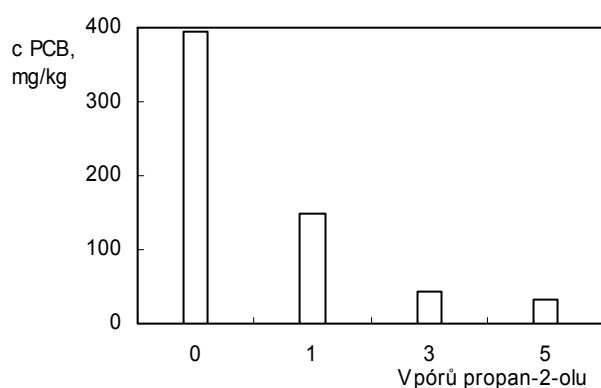
Účinnost promývání obou zemin 1, 3 a 5 objemy pórů propan-2-olu je graficky vyhodnocena na obr. 3. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo při promývání zeminy s obsahem PCB 5 objemy pórů propan-2-olu, tímto způsobem bylo odstraněno 96 % původního obsahu PCB v zemině. Ze závislosti účinnosti promývání na objemu alkoholu lze v tomto případě usuzovat, že se zvětšováním objemu alkoholu se již účinnost bude zvyšovat minimálně. Dále lze uvažovat, že se při promývání 3 objemy pórů propan-2-olu uvolnily slaběji vázané PCB a při použití většího objemu propan-2-olu se začaly uvolňovat i silněji vázané podíly PCB.

U zemin s obsahem vysokovroucích látek ropného a dehtového původu bylo dosaženo maximální účinnosti při promývání 5 objemy pórů propan-2-olu, ze zemin tak bylo odstraněno 75 % původní kontaminace. Účinnost promývání byla tedy výrazně vyšší u zemin s PCB (viz obr. 3). Při promývání zeminy s obsahem NEL 1 objemem pórů propan-2-olu byla účinnost velice nízká. Tento fakt může být způsoben vysokou koncentrací kontaminantu v zemině, která je v tomto případě o dva řády vyšší než v případě zeminy s obsahem PCB, a účinnost promývání zde proto může narážet i na rozpustnost NEL v propan-2-olu. Vzhledem k vysokému rozdílu účinností mezi promýváním 3 a 5 objemy pórů propan-2-olu lze předpokládat, že účinnost by se při použití většího objemu alkoholu dále zvyšovala.

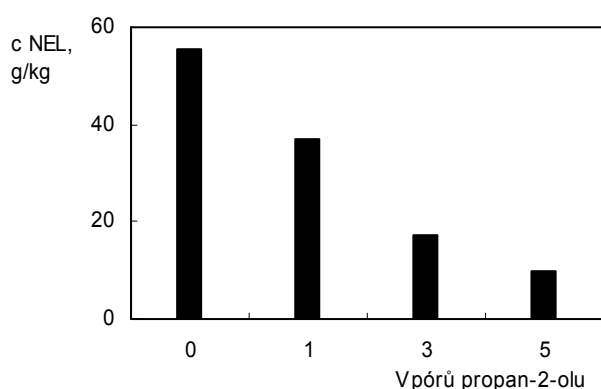
Tabulka I

Vlastnosti zemin a průtok pro dobu zdržení 30 minut

Zemina kontaminovaná	Sypná hustota [g l ⁻¹]	Pórovitost [%]	1 $V_{\text{pórů}}$ v 3cm vrstvě vzorku [ml]	Vypočítaný průtok [ml min ⁻¹]
PCB	1178	52	7,660	0,255
NEL	900	36	5,303	0,177



Obr. 4. Koncentrace PCB v zemině před a po promývání, osa x: počet objemů pórů propan-2-olu použitých na promývání, osa y: koncentrace PCB v zemině, mg kg⁻¹



Obr. 5. Koncentrace NEL v zemině před a po promývání, osa x: počet objemů pórů propan-2-olu použitých na promývání, osa y: koncentrace NEL v zemině, g kg⁻¹;

Při promývání 5 objemy pórů propan-2-olu byla koncentrace PCB v zemině snížena z původních 395 mg kg⁻¹ dokonce na 32 mg kg⁻¹ (viz obr. 4) a koncentrace NEL z 55 g kg⁻¹ na 10 mg kg⁻¹ (viz obr. 5).

Orientační vyhodnocení technologických parametrů

Z experimentů a získaných výsledků lze provést prvotní orientační vyhodnocení technologických parametrů procesu. Pro praktické využití je bezesporu vhodnější metoda promývání než metoda vsádkového vyluhování. Předností tohoto uspořádání je nižší spotřeba alkoholu, vyšší účinnost dekontaminace a snadnější separace alkoholu a zeminy.

Při návrhu technologie hraje významnou roli vlhkost kontaminované zeminy, neboť během promývání dochází k vymývání vody ze zeminy, alkohol se tak ředí a od určitého naředění se snižuje jeho účinnost. Aby bylo možné

alkohol recyklovat, je nutné z něj odstranit přebytečnou vodu a kontaminant. Právě regenerace alkoholu je jedním z klíčových kroků dekontaminace, neboť na ní výrazně závisí celkové náklady. Výběr typu regenerace záleží na konkrétních podmínkách.

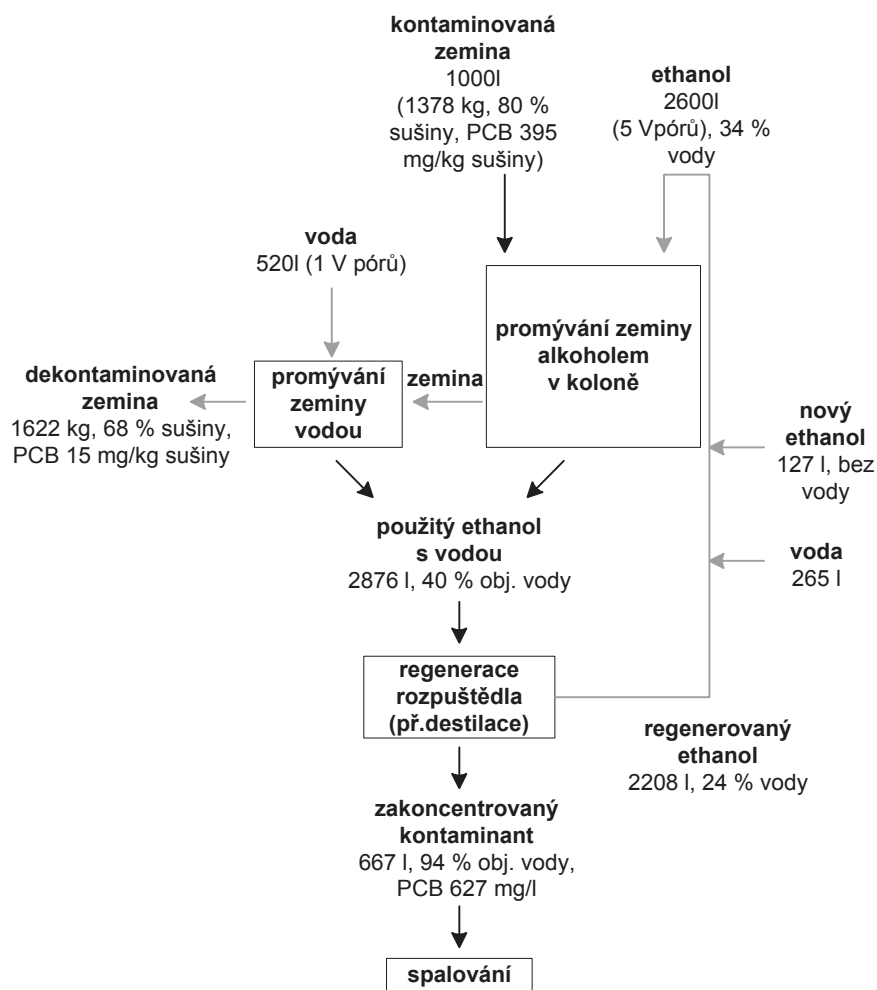
Při volbě typu alkoholu je důležitá cena, účinnost a možnost regenerace. Cena denaturovaného ethanolu se pohybuje kolem 29,5 Kč l⁻¹ bez DPH a cena propan-2-olu kolem 28,6 Kč l⁻¹ bez DPH. Způsob regenerace závisí na typu a množství alkoholu, druhu kontaminace a finančních možnostech. Pro ethanol je vhodný způsob regenerace destilace či rektifikace, při níž dochází jak k odstranění kontaminantu z výluhu, tak ke snížení obsahu vody v alkoholovém rozpouštědle. Při vsádkové jednostupňové destilaci je obohacování destilátu těkavější složkou (alkoholem) omezeno rovnováhou a záleží na koncentraci vody v ethanolu.

Pro prvotní orientační vyhodnocení dekontaminační technologie bylo vybráno promývání zeminy s obsahem PCB ethanolom, který je po použití regenerován vsádkovou jednostupňovou destilací. Schéma dekontaminace je zachyceno na obr. 6.

Promývaná zemina má, stejně jako zemina s obsahem PCB používaná k laboratorním experimentům, porozitu 52 %, sypanou hustotu 1,178 kg l⁻¹ a obsah PCB 395 mg kg⁻¹. Podíl sušiny byl zvolen 80 %, neboť tato hodnota lépe odpovídá podílu sušiny v reálných kontaminovaných zemínách. Zemina o hmotnosti 1378 kg je promývána 5 objemy pórů ethanolu (2600 l) a následně 1 objemem pórů vody (520 l).

Jelikož kolonové experimenty byly provedeny s propan-2-olem, je třeba účinnost ethanolu při promývání odhadnout. Při vsádkových experimentech byla pro zeminu s PCB ve většině případů zjištěna pro ethanol vyšší účinnost než pro propan-2-ol, a proto lze předpokládat, že i v kolonových experimentech bude vztah mezi účinnostmi podobný. Pro účel výpočtu byla použita stejná účinnost jakou měl čistý propan-2-ol při kolonových experimentech při použití 5 objemů pórů extrakčního činidla (předpokládá se tedy odstranění 96 % PCB). Pro promývání se uvažuje již ethanol s obsahem vody 34 % (tato hodnota vznikla jednoduchým odhadem během výpočtu bilance jednoho promývacího cyklu tak, aby obsah vody v použitém alkoholu činil 40 %, což byla vstupní hodnota pro budoucí výpočet destilace). Obsah vody 30–40 % ještě nemá dopad na účinnost ethanolu, a proto byl podobný obsah vody ve vstupním ethanolu považován za přijatelný a ekonomicky výhodný. Použitý ethanol o objemu 2876 l již obsahuje 40 % vody, neboť do něj přešla vlhkost ze zeminy.

Jako příklad možného způsobu regenerace rozpouštědla byla v tomto případě použita destilace. Cílem regenerace by na základě úvah mělo být jednak minimalizovat objem zbytku, jednak maximalizovat výtěžek ethanolu. Jako vstupní údaj pro výpočet proto byla uvažována koncentrace ethanolu ve zbytku pouze 5 hm.%. Výpočtem bylo zjištěno, že destilací 1 m³ směsi (o složení 60 obj.% ethanolu a 40 obj.% vody) by bylo získáno 768 l destilátu



Obr. 6. Celkové schéma dekontaminační technologie pro případ zeminy s obsahem PCB promývané 5 objemy pórů ethanolu

s podílem ethanolu 76 %. Destilační zbytek o objemu 232 l by obsahoval 6 obj.% ethanolu a zkoncentrované PCB. Regenerovaný ethanol (76 %) by byl znovu použitelný pro promývání zeminy. Jelikož by se při regeneraci množství ethanolu snížilo, bylo by nutné pro další stupeň promývání objem doplnit na původní množství použité pro promývání zeminy (2600 l). Pro dosažení vstupního složení promývacího roztoku ethanolu se uvažuje doplnění objemu směsi ethanolu (127 l) a vody (265 l).

Součástí výpočtu destilace byl i odhad spotřeby energie ve vařáku. Bylo zjištěno, že by se spotřebovalo 276 kWh m^{-3} a náklady na zpracování směsi by činily přibližně 442 Kč m^{-3} .

Odhad uvažovaných provozních nákladů, spotřeb činidel a produkce odpadních vod shrnuje tab. II. Pro odhad těchto parametrů byla použita cena lihu $29,5 \text{ Kč l}^{-1}$, vody 49 Kč m^{-3} a energie $1,6 \text{ Kč kWh}^{-1}$. Z tab. II plyne, že i po zahrnutí dalších nákladů, které zatím nebyly uvažová-

Tabulka II

Odhad spotřeby činidel a energie na dekontaminaci 1 t zeminy za použití destilace pro regeneraci ethanolu

	Spotřeba	Cena [Kč t^{-1}]
Voda	570 l t^{-1}	28
Ethanol	92 l t^{-1}	2709
Energie	576 kWh t^{-1}	922
Produkce OV	484 l t^{-1}	–

ny, by cena za dekontaminaci 1 t zeminy neměla přesáhnout cca 10 000 Kč (včetně určité rezervy).

Výpočet rektifikace byl proveden pro dvě různé hodnoty poměru zpětného toku. V prvním případě byl zvolen poměr zpětného toku 1,2 násobek minimálního refluxu

Tabulka III

Odhad spotřeby činidel a energie na dekontaminaci 1 t zeminy za použití rektifikace ($R=3 \cdot R_{\min}$) pro regeneraci ethanolu

	Spotřeba	Cena [Kč t ⁻¹]
Voda	802 l t ⁻¹	39
Ethanol	411 l t ⁻¹	12 110
Energie	919 kWh t ⁻¹	1471
Produkce OV	1035 l t ⁻¹	

(R_{\min}) (tento násobek je v literatuře¹⁵ uveden jako optimální). Pro rektifikaci byl zvolen objemový tok nástřiku 1000 l h⁻¹ (32,4 kmol h⁻¹) a molární tok destilátu 10 kmol h⁻¹. Cílem bylo získat destilát s 93 % objemovým podílem ethanolu. Grafickým řešením byla získána hodnota R_{\min} 0,86 a z ní pak hodnota poměru zpětného toku 1,03 ($R=1,2 \cdot R_{\min}$). Rektifikační kolona by při tomto zadání měla mít 27 pater (při předpokládané 100% Murphreeově účinnosti patra). Z nástřikové směsi (60 obj.% ethanol, 40 obj.% voda) by bylo získáno 504 l destilátu s 93% objemovým podílem ethanolu a 496 l zbytku s 27 % ethanolu. Na rektifikaci by bylo spotřebováno 276 kWh energie.

Pro snížení počtu pater rektifikační kolony byl proveden ještě jeden výpočet, kde byla hodnota poměru zpětného toku zvolena jako trojnásobek R_{\min} . Zbytek zadání zůstal stejný jako v předchozím výpočtu. V tomto případě by poměr zpětného toku měl hodnotu 2,58 ($R=3 \cdot R_{\min}$) a počet potřebných pater by se snížil na 8 (při předpokládané 100% Murphreeově účinnosti patra). Zvýšila by se ovšem spotřeba energie na 441 kWh. Spotřeba činidel, energie, odhad nákladů a produkce odpadních vod, pro případ rektifikace, kdy $R=3 \cdot R_{\min}$, je uvedena v tab. III.

Jak plyne z tab. II a tab. III, v případě uvažované zeminy kontaminované PCB by bylo za zvolených podmínek výhodnější použít pro regeneraci ethanolu destilaci (celkové náklady za vodu, ethanol a energii činí 3659 Kč na 1 t zeminy) než rektifikaci (celkové náklady za vodu, ethanol a energii činí 13 620 Kč na 1 t zeminy). Pro konkrétní technologii by však bylo potřebné proces destilace i rektifikace optimalizovat.

Další z možností regenerace rozpouštědla je filtrace přes membrány. Při použití jedné membrány by bylo možné oddělit kontaminant od alkoholu s vodou. Výhodnější by však bylo použití 2 membrán, přičemž na jedné by se oddělil kontaminant od alkoholového roztoku a na druhé by se pak oddělila voda od alkoholu a byl by tak získán čistší a pro promývání účinnější alkohol. Např. pro propan-2-ol by bylo vhodnější upřednostnit membrány před destilací či rektifikací, neboť tvoří s vodou azeotropickou směs již v bodě, kdy je koncentrace vody v propan-2-olu 30 % (cit.¹³), a běžnou destilací tedy není možné získat propan-2-ol s obsahem vody menším než 30 %.

Uvažovat lze i o kombinaci různých výše uvedených způsobů regenerace. Konkrétní řešení technologie by však

muselo být výsledkem mnohem detailnějšího a komplexnějšího vyhodnocení. Z tab. II a III plyne nezanedbatelná produkce odpadních vod s vysokým obsahem PCB (v tomto konkrétním případě 484 l t⁻¹ při použití destilace a 1035 l t⁻¹ při použití rektifikace). Membránová separace by tudíž mohla sloužit např. k dalšímu snížení produkce odpadních vod, které by bylo nutné odstranit náročnějšími metodami (např. spalováním).

Tato práce byla realizována s pomocí výzkumného záměru MŠMT 6046137308.

Seznam symbolů

CME	směsný ester celulosy (celulose mixed ester)
NEL	nepolární extrahovatelné látky
P_{ow}	rozdělovací koeficient oktanol–voda
PAU	polyaromatické uhlovodíky
PCE	tetrachlorethylen
PCP	pentachlorfenol
POP	perzistentní organické polutanty

LITERATURA

- Šváb M., Müllerová M., Beneš P.: *Informace o látkách zařazených do Integrovaného registru znečišťování*, Ministerstvo životního prostředí, http://www.irz.cz/latky/polychlorovane_bifen, staženo 9. února 2007.
- Harte J., Holdren C., Schneider R., Shirley C.: *Toxics A to Z, A Guide to Everyday Pollution Hazards*. University of California Press 1991.
- Kukačka J., Urban O., Hlásenský I., Šváb M.: *10th Conference of Environmental and mineral processing, Ostrava, VŠB-TU, 22.-24. června 2006*, (Fečko Peter), str. 263.
- Otten A., Alphenaar A., Pijls C., Spuij F., Wit H.: *In Situ Soil Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1997.
- Treatment Technologies for site Cleanup: Annual Status Report*, 10. vyd. EPA-542-R-01-004.
- Müllerová M., Šváb M., Santos M. M.: Chem. Listy 101, 509 (2007).
- Šváb M.: *Disertační práce*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2004.
- Richardson M. L., Gangolli S.: *The Dictionary of Substances and their Effects*, Vol. 4, str. 288. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1994.
- Richardson M. L., Gangolli S.: *The Dictionary of Substances and their Effects*, Vol. 5, str. 153. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1994.
- Ladaa T. I., Lee C. M., Coates J. T., Falta Jr. R. W.: *Chemosphere* 44, 1137 (2001).
- Khodadoust A. P., Bagchi R., Suidan M. T., Brenner R. C., Sellers N. G.: *J. Hazard Mater.* B80, 159 (2000).
- Khodadoust A. P., Suidan M. T., Acheson C. M.,

- Brenner R.C.: *Chemosphere* 38, 2681 (1999).
- Gmehling J., Onken U., Arlt W.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 1a, Aqueous-Organic Systems (Supplement 1)*. Dechem, Frankfurt am Main 1998.
 - Oppelt E. T.: *Membrane Treatment of Wood Preserving Site Groundwater by SBP Technologies, Inc.*, Cincinnati (1993), EPA/540/AR-92/014.
 - Mika V., Neužil L.: *Chemické inženýrství II*. VŠCHT, Praha 1993.

T. Nováková^a, M. Šváb^{a,b}, and M. Müllerová^a
(^a *Department of Environmental Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*, ^b *Dekonta Corp., Dřetovice*): **Application of Alcohols in Leaching of Polluted Solid Matrixes**

Ethanol and propan-2-ol were used to verify the efficiency of removing persistent organic pollutants from real soil contaminated with PCB (395 mg kg⁻¹) or with oil and tar substances (57,5 g kg⁻¹). In batch extraction 65-90 % contaminants were removed with both solvents. An influence of water content in solvent was examined in a series of experiments. The presence of water in the solvents decreases the extraction efficiency more for oil and tar substances than for PCB. 96 % of PCB and 75 % of oil and tar substances were removed from soil by washing in a column, using five pore volumes of propan-2-ol. Distillation and membrane separation were the methods considered for solvent recovery.